Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silikate

von

G. Tschermak,

w. M. k. Akad.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

In einer früheren Mitteilung[1] wurde angegeben, daß es gelingt, durch Zersetzung mittels Salzsäure aus mehreren Silikaten die Kieselsäure im unveränderten Zustande abzuscheiden und deren Zusammensetzung zu bestimmen, demnach zu ermitteln, von welcher Säure das untersuchte Silikat abzuleiten sei. Damals wurde die Methode nur angedeutet und auf eine künftige Beschreibung derselben hingewiesen. Gegenwärtig sind die Versuche so weit gediehen, daß die Ergebnisse nicht mehr in der zufälligen, sondern in einer systematischen Folge ausgeführt werden können, die mit den niedriger zusammengesetzten Säuren beginnt.

Wenn es gelingt, die Kieselsäure aus einem Silikat unter solchen Umständen darzustellen, welche eine Veränderung derselben während ihrer Abscheidung ausschließen, und wenn die Zusammensetzung derselben ermittelt werden kann, so ist damit die Ableitung jenes Silikates von einer bestimmten Kieselsäure gegeben. In manchen Fällen ist sodann auch die Konstitution des untersuchten Silikates ohneweiters erkennbar, so daß der Bau der Verbindung durch den Versuch klargestellt erscheint.

---

1 Diese Sitzungsberichte, Bd. 112, Abt. I, p. 355 (1903).

Die einfachste der hieher gehörigen Verbindungen ist das Hydroxyd SiO_4H_4, als Orthokieselsäure bezeichnet, für welche sich $SiO_2 = 62 \cdot 63\,\%$ und $H_2O = 37 \cdot 37\,\%$ berechnen. Dieselbe wird nach der Zersetzung der entsprechenden Minerale als eine gallertartige Masse gewonnen, die sich in einer größeren Menge verdünnter Salzsäure auflöst.

Um die Gallerte von der Salzsäure zu befreien, genügt es nicht, dieselbe auf dem Filter auszuwaschen, denn, auch wenn das ablaufende Wasser keine Spur von Chlor mehr erkennen läßt, ist die Kieselgallerte noch nicht rein. Wird dieselbe, mit Wasser bedeckt, im Becherglas stehen gelassen, so gibt das Wasser nach einem Tage wiederum eine deutliche Reaktion auf Chlor. Das Waschen muß daher durch Dekantieren geschehen und längere Zeit fortgesetzt werden, um der Salzsäure die zur Diffusion erforderliche Zeit zu gönnen. Schließlich wird eine vollkommen reine Gallerte gewonnen. Auch nach dem Trocknen und Glühen mit Natriumcarbonat ist keine Spur von Chlor mehr nachweisbar.

Nach dem Reinigen enthält die Gallerte eine große Menge mechanisch beigemengten Wassers. Versucht man dieses zu entfernen, so macht man die bekannte Erfahrung, daß die Gallerte allmählich eintrocknet und Tag für Tag an Gewicht verliert, ohne daß ein Stillstand zu bemerken wäre, bis endlich ein glasiges bis pulveriges Produkt entstanden ist, das beim Glühen bloß eine geringe Menge Wasser abgibt. Die Orthokieselsäure ist eben sehr unbeständig, indem sie an trockene Luft beständig Wasser abgibt und sich in ein Gemisch von wasserstoffärmeren Säuren verwandelt. Im lufttrockenen Zustand ist das Produkt längst keine Orthokieselsäure mehr, sondern besteht aus einem Gemenge anderer Hydroxyde.

Die Zusammensetzung der Säure im Entstehungszustande läßt sich demnach nur so ermitteln, daß der Wasserstoffgehalt für jenen Moment bestimmt wird, da die Orthokieselsäure das mechanisch beigemengte Wasser verloren hat und eben beginnt, den chemisch gebundenen Wasserstoff in Form von Wasserdampf abzugeben.

Dies kann so erreicht werden, daß die gereinigte Kieselsäure samt etwas Wasser in eine Glasschale getan und an

einem Orte von ziemlich gleichbleibender Temperatur eintrocknen gelassen wird, wobei von dem Zeitpunkt an, da der Wasserspiegel verschwunden ist, in gleichen Zeitintervallen Wägungen vorgenommen werden. Bei meinen Versuchen wurde täglich einmal zu genau derselben Zeit gewogen. Werden die durch Längen ausgedrückten Zeiten als Abszissen, die Gewichte als Ordinaten aufgetragen, so geben diese in ihren Endpunkten die Trocknungskurve an.

Der Verlauf dieser Kurve ist ein stetiger, solange die Abgabe des mechanisch beigemengten Wassers dauert. Nach Beendigung dieses Vorganges tritt ein Gefällsbruch, ein Knickpunkt der Kurve ein, indem von jetzt an der Austritt von Wasser aus der chemischen Verbindung stattfindet, welcher für die gleichen Zeiträume in einem geringeren Betrage erfolgt. Der erste Teil der Kurve, die Entwässerungskurve, hat bei den weiter anzuführenden Versuchen einen steilen, der zweite Teil, die Umwandlungskurve, einen flachen Abfall (Fig. 1).

Der Knickpunkt könnte durch Anwendung einer registrierenden Wage fixiert werden. Wenn, wie bei meinen Versuchen, eine solche nicht zu Gebote steht, so läßt sich das Gewicht beim Knickpunkt annähernd genau durch Rechnung ermitteln.

Den Eintritt des Gefällbruches erkennt man sowohl nach Konstruktion der Trocknungskurve als auch durch Verfolgung der Differenzen der täglichen Gewichte. Ein Beispiel geben die Zahlen, welche die aus Kieselzinkerz erhaltene Säure durch acht aufeinanderfolgende Tage lieferte. Die Gewichte sind in Milligrammen angegeben, die Differenzen in zweiter Zeile zugesetzt:

4703 3407 2227 1381 1171 1136 1116
1296 1180 846 210 35 20.

Hier zeigt der plötzliche Abfall der Differenzen von 846 auf 210, daß der Gefällsbruch zwischen den Gewichten 1381 und 1171 stattfindet. Die Konstruktion (Fig. 1) zeigt, daß der hier eintretende Knickpunkt der Durchschnitt zweier flach gekrümmter Kurven ist, von denen die eine durch die Beobachtungspunkte vor dem Knickpunkt gelegt werden kann, während die zweite durch die Punkte nach demselben läuft.

Man kann für die erste und die zweite Kurve je eine Gleichung zweiten Grades aufstellen, in welcher die Gewichte als Funktionen der Zeit erscheinen, und durch Gleichstellung der Zeit in diesen beiden einen Ausdruck für das Gewicht beim Knickpunkt gewinnen. Die entsprechende Rechnung ist jedoch etwas langwierig, ohne die Mühe zu lohnen, weil die

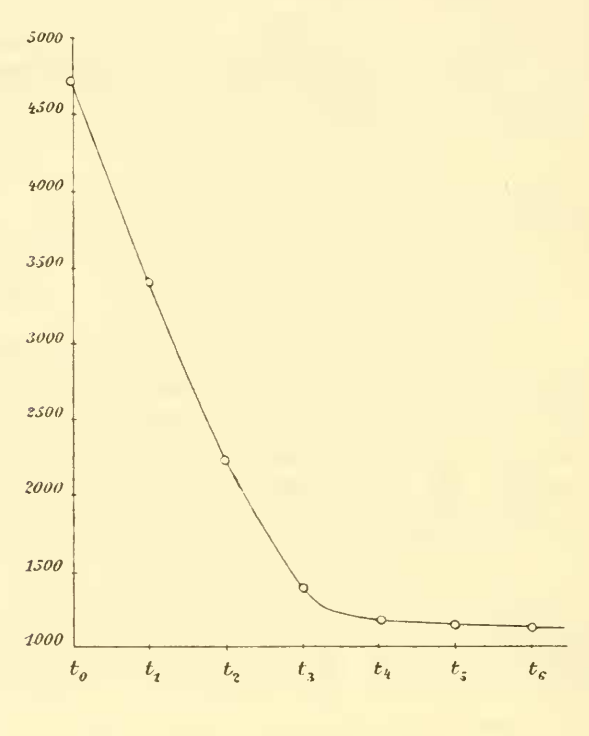


Fig. 1.

Versuche nicht so genau sind, als bei dieser Art der Rechnung vorausgesetzt wird. Das trocknende Produkt behält immer eine wenngleich nicht beträchtliche Menge hygroskopischen Wassers und die Schwankungen im atmosphärischen Dampfdruck wirken störend auf das Resultat der Wägung, ebenso der Umstand, daß beim Trocknen sich die Oberfläche des Präparates durch Zerspringen desselben ändert, endlich dadurch,

daß das Trocknen keineswegs mit der vorausgesetzten Gleichförmigkeit sich vollzieht. Angesichts dieser zahlreichen Fehlerquellen ist eine große Genauigkeit des Resultates nicht zu

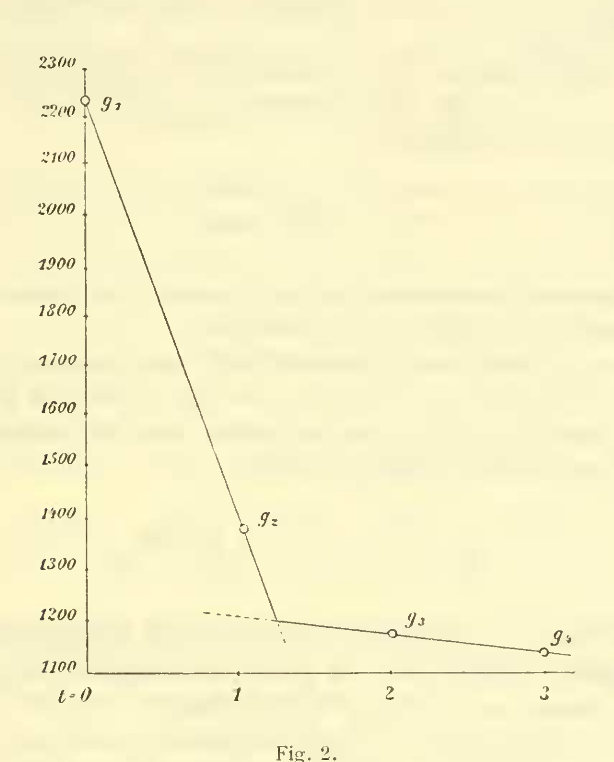


Fig. 2.

erwarten, daher eine annähernde Berechnung des Durchschnittspunktes beider Kurven genügt.

Diese folgt daraus, daß nur die zwei Beobachtungen vor und die zwei nach dem Knickpunkt benützt werden, welche je eine Gerade liefern, die sich nahe dem wahren Knickpunkt schneiden (Fig. 2). Werden die genannten vier Gewichte mit g_1, g_2, g_3, g_4 bezeichnet, die Differenzen $g_1 - g_2 = a$, $g_2 - g_3 = b$, $g_3 - g_4 = c$ gesetzt, so ist die Gleichung der ersten Geraden:

$$g = g_2 - a(t - 1)$$

und jene der zweiten:

$$g' = g_3 - c(t-2),$$

wenn die Zeit von der Ordinate g_1 an, für welche $t = 0$, gezählt wird.

Nach Eliminierung von t ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß $g_3 = g_2 - b$ für das Gewicht G am Knickpunkt, wofür $g = g' = G$, der Ausdruck

$$G = g_2 - a\frac{b-c}{a-c}.$$

Diesem entsprechend ist im folgenden das Gewicht jedes Präparates beim Knickpunkt berechnet.

Wird ferner der Glühverlust w für ein späteres Stadium, z. B. beim Gewicht g_4 ermittelt, so ist der Glühverlust W beim Knickpunkt $w + G - g_4$ und berechnet sich die prozentische Wassermenge beim Knickpunkt nach

$$100 \cdot \frac{W}{G} = 100 \cdot \frac{w + G - g_4}{G}.$$

Wenn die dargestellte und gereinigte Säure als Orthokieselsäure anzusprechen ist, so soll die Rechnung die theoretische Menge von 37·37 % Wasser geben.

Zur Erkennung der Orthokieselsäure ohne jene ziffermäßige Bestimmung der Zusammensetzung ist die von Suida angegebene Färbung mit Methylenblau dienlich.[1] Wenn das reine Präparat nach Überschreitung des Wendepunktes, da es schon einigermaßen lufttrocken ist, mit einer Lösung von Methylenblau durch einen Tag stehen gelassen und hierauf durch Wasser von dem überschüssigen Färbemittel befreit wird, so erscheint das Produkt schwarzblau. Wird das so erhaltene, gefärbte, trockene Präparat im Achatmörser zerrieben, so zeigt sich eine tief berlinerblaue Farbe. Die Kieselsäuren, welche relativ weniger Hydroxyl enthalten oder eine höhere

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 113, Abt. II b, p. 725 (1904).

Zusammensetzung darbieten, werden blasser gefärbt, die Metakieselsäure berlinerblau, die Leucitsäure hellblau u. s. w.

Als Ausgangspunkt für den Versuch, die Orthokieselsäure als Zersetzungsprodukt von Mineralen nachzuweisen, diente jene Kieselsäure, die beim allmählichen Zusammentreffen von Siliciumchlorid mit Wasser entsteht, nach der Gleichung

$$SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl,$$

weil in diesem Falle wohl kaum etwas anderes als die normale Orthokieselsäure sich bilden dürfte. Wenn die hier erhaltene Säure solche Beobachtungsresultate liefert, welche annähernd auf die theoretische Zahl für Orthokieselsäure führen, so folgt daraus, daß die Orthokieselsäure sich in Gegenwart von Salzsäure mit der normalen Zusammensetzung abscheidet.

Die durch Anwendung von Siliciumchlorid gewonnene reine Säure ergab bei einem Versuch folgende Tagesgewichte in Milligrammen, unter welche die Differenzen gereiht sind:

4793	3590	2614	1828 ¦	1553	1493	1473
1203	976	786	275	60	20	

Hier liegt der Knickpunkt zwischen 1828 und 1553 und es ist $g_2 = 1828$, ferner $a = 786$, $b = 275$, $c = 60$. Das Gewicht beim Knickpunkt berechnet sich zu

$$G = 1\cdot828 - 786\frac{215}{726} = 1595\cdot3.$$

Da der Glühverlust beim Gewicht 1473 sich zu 461 ergab, so berechnet sich die Menge des Wassers beim Knickpunkt mit $461 + 1595\cdot3 - 1473 = 583\cdot3$, also die Wassermenge zu

$$100.\frac{583.3}{1595.3} = 36.56\,\%.$$

Somit bleibt dieselbe um 0·81 % hinter der berechneten zurück. Eine zweite Bestimmung ergab 37.23 %, was der theoretischen Zahl 37·37 näher kommt.

Mit dieser Erfahrung, welche die angegebene Methode als brauchbar erscheinen läßt, ausgerüstet, konnte ich an die Bestimmung der Kieselsäure schreiten, von der sich einige Minerale ableiten: Der Dioptas, Natrolith, Skolezit, das Kieselzinkerz.

Der Dioptas, dessen empirische Zusammensetzung SiO_4CuH_2, schien für den Nachweis der Orthokieselsäure sehr geeignet. Das Material für eine Untersuchung dieses seltenen Minerals ist nicht leicht zu beschaffen. Ich verdanke dasselbe der Liberalität der Herren P. v. Groth und F. Grünling in München, die mir bereitwilligst eine ausreichende Menge davon für diese Arbeit überließen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Siliciumdioxyd....	37·84	38·22
Kupferoxyd	49·20	50·38
Eisenoxydul	1·11	—
Calciumoxyd	0·15	—
Magnesiumoxyd ..	0·07	—
Wasser	11·73	11·40
	100·10	100

Die Dichte wurde zu 3·047 bei 18° bestimmt. Die erhaltene Säure lieferte die Zahlen:

3985 2834 1932 1227 ⋮ 1064 1032 1020
1151 902 705 163 32 12.

Der Knickpunkt liegt zwischen den Gewichten 1227 und 1064 und es ist $g_2 = 1227$, ferner $a = 705$, $b = 163$, $c = 32$, wonach sich berechnet:

$$G = 1089\cdot 8.$$

Da der Glühverlust beim Gewicht 1020 sich auf 325·2 beläuft, so ergibt sich für die Wassermenge beim Knickpunkt

$$W = 36\cdot 25\,\%.$$

Dadurch bestätigt sich die schon von Groth geäußerte Ansicht, daß der Dioptas als ein Orthosilikat zu betrachten sei.

Zu ferneren Versuchen wurde Natrolith gewählt, dessen kleinste Formel $Si_3O_{12}Al_2Na_2H_4$. Zur Darstellung der Säure dienten die großen schönen Kristalle von Großpriesen in Böhmen, die ich von Herrn A. Pelikan in Prag erhielt. Dieser hat seinerzeit eine Analyse dieser Natrolithes veröffentlicht[1] mit den Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Siliciumdioxyd	46·95	47·49
Aluminiumoxyd	26·79	26·79
Calciumoxyd	0·27	—
Natriumoxyd	16·23	16·28
Kaliumoxyd	1·38	—
Wasser	9·46	9·44
	101·08	100
Dichte	2·254	

Die daraus erhaltene Säure gab folgende Zahlen:

3754 2945 2218 1676 ⋮ 1402 1342 1317
809 727 542 274 60 25.

Der Knickpunkt liegt zwischen 1676 und 1402. Es ist $g_2 = 1676$, $a = 542$, $b = 274$, $c = 60$ und es berechnet sich

$$G = 1435 \cdot 4.$$

Da der Glühverlust bei 1317 sich auf 432 beläuft, so folgt für die Wassermenge beim Knickpunkt

$$38 \cdot 34\,\%,$$

was die theoretische Zahl um 0·97 % übertrifft.

Dem vorgenannten Zeolith in der Kristallform sehr ähnlich ist der Skolezit, dessen kleinste Formel $Si_3O_{13}Al_2CaH_6$. Benutzt wurden die schönen breiten Kristalle von Poonah (Indien), welche die Zahlen unter I lieferten, während eine

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 111, Abt. I, p. 334 (1902).

frühere, von Petersen ausgeführte Analyse mit II bezeichnet ist.

	I	II	Berechnet
Siliciumoxyd	46·04	46·91	46·05
Aluminiumoxyd	26·57	26·03	25·98
Calciumoxyd	14·56	13·33	14·23
Natriumoxyd	0·15	0·22	—
Kaliumoxyd	—	0·08	—
Wasser	13·10	13·83	13·74
	100·42	100·40	100
Dichte	2·289	2·296	

Die daraus erhaltene Säure lieferte die Zahlen:

4684 3476 2507 1684 1291 1215 1195
1208 969 823 393 76 20,

wonach $g_2 = 1684$, ferner $a = 823$, $b = 393$, $c = 76$, was $G = 1334 \cdot 8$ ergibt.

Da nun der Glühverlust bei 1195 zu 369 gefunden wurde, so berechnet sich die Wassermenge beim Knickpunkt

$$W = 38 \cdot 12\,\%.$$

Sowohl der Natrolith als der Skolezit sind demnach als Orthosilikate zu betrachten. Während aber die Konstitution des ersteren aus der empirischen Formel $Si_3O_{12}Al_2Na_2H_4$ sogleich zu erkennen ist, gilt Gleiches nicht für den zweiten Zeolith. Am einfachsten gestaltet sich die Konstitution des Skolezits durch die Annahme der vierwertigen Gruppe Al–O–Al, wonach die Formel des Skolezits $Si_3O_{12}.Al_2O.CaH_6$ zu schreiben wäre.

Bezüglich der Konstitution ist auch das Kieselzinkerz von Interesse, dessen kleinste Formel $SiO_5Zn_2H_2$. Zur Untersuchung diente ein radialstängeliges Exemplar aus New Jersey, wahrscheinlich von Franklin Fournace, dessen Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
Siliciumdioxyd......	24·76	25·04
Zinkoxyd..........	67·80	67·49
Wasser............	7·65	7·47
	100·21	100

Die hieraus dargestellte Säure lieferte die Zahlen:

4703 3407 2227 1381 1171 1136 1116
1296 1180 846 210 35 20.

Hier ist $g_2 = 1381$, ferner $a = 846$, $b = 210$, $c = 35$ und berechnet sich

$$G = 1198 \cdot 4.$$

Da beim Gewichte 1116 der Glühverlust zu 374 bestimmt wurde, so ergibt sich für die Wassermenge beim Knickpunkt

$$W = 38 \cdot 08\,\%.$$

Eine zweite Bestimmung ergab 37·21 %.

An einer Quantität von 2067 wurde die Dichte der Orthokieselsäure in der Weise bestimmt, daß die aus dem Kieselzinkerz erhaltene reine Gallerte in ein Pyknometer von bekannter Kapazität gebracht, das Pyknometer angefüllt, die Wägung vorgenommen, der Inhalt in eine Glasschale gespült und hierauf die Trocknungskurve bis über den Knickpunkt hinaus ermittelt und so das Gewicht 2067 beim Knickpunkt erhalten wurde. So wurde für die Dichte am Knickpunkt die Zahl 1·576 gewonnen.

Aus den angeführten Beobachtungen ergibt sich, daß das Kieselzinkerz nicht, wie früher angenommen wurde, ein Metasilikat, sondern ein Orthosilikat ist. Die Konstitution der Verbindung kann verschieden aufgefaßt werden. Eine Annahme, die vorläufig noch wenig Beifall finden dürfte, die aber einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, ist diese, daß die zweiwertige Gruppe —Zn—O—Zn— vorhanden sei, wonach die Formel $SiO_4 . Zn_2O . H_2$ sich ergibt.

Werden die aus den angeführten Beobachtungen erhaltenen Zahlen für die prozentische Wassermenge zusammengestellt,

36·56, 37·23, 36·25, 38·34, 38·12, 38·08, 37·21,

so zeigen sich wohl Abweichungen von der berechneten Zahl 37·37, jedoch von solchem Betrage, daß in Betracht der möglichen Fehler eine Übereinstimmung angenommen werden darf und damit die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode für die Charakterisierung der Orthosilikate außer Zweifel gesetzt sein dürfte.